

525 942
10/525942

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037956 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10M 157/00, 157/04, 161/00

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009465

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. August 2003 (27.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 294.8 22. Oktober 2002 (22.10.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHERER, Markus [DE/DE]; Saarbruecker Strasse 19, 66822 Lebach (DE). TSCHEPAT, Wolfgang [DE/DE]; Auf der Hardt 65, 64291 Darmstadt (DE).

WO 2004/037956 A1

(54) Title: STABLE POLYMER DISPERSIONS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: STABILE POLYMERDISPERSIONEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to stable polymer dispersions comprising: A) at least one dispersed polyolefin; B) at least one dispersing constituent; C) at least one ester, and; D) at least one ether containing (oligo)oxyalkyl groups, whereby the weight ratio of ester C) to ether D) ranges from 30:1 to 1:30.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft stabile Polymerdispersion umfassend A) mindestens ein dispergiertes Polyolefin, B) mindestens eine Dispergierkomponente, C) mindestens einen Ester und D) mindestens einen (Oligo)oxyalkyl-Gruppen umfassenden Ether, wobei das Gewichtsverhältnis von Ester C) zu Ether D) im Bereich von 30:1 bis 1:30 liegt.

Stabile Polymerdispersionen und Verfahren zur Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerdispersionen mit hoher Stabilität, Verfahren zur Herstellung sowie die Verwendung dieser Polymerdispersionen.

Viskositätsindexverbesserer für Motorenöle sind zumeist im wesentlichen auf Kohlenwasserstoff basierende Polymere. Typische Zusatzraten in Motorenölen betragen je nach Verdickungswirkung der Polymere etwa 0,5 – 6 Gew.%. Besonders preisgünstige Viskositätsindexverbesserer stellen Olefincopolymere (OCP), die vorwiegend aus Ethylen- und Propylen aufgebaut sind, oder hydrierte Copolymere (HSD) aus Dienen und Styrol dar.

Der ausgezeichneten Verdickungswirkung dieser Polymertypen steht eine mühsame Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von Schmierölformulierungen gegenüber. Insbesondere die schlechte Löslichkeit in den Ölen, die den Formulierungen zugrunde liegen, bereitet Schwierigkeiten. Im Falle der Benutzung fester, nicht vorgelöster Polymere kommt es somit zu langen Einrührperioden, wobei man auf die Benutzung spezieller Rühr- und/oder Vormahlwerke angewiesen ist.

Setzt man konzentrierte, in Öl bereits vorgelöste Polymere als übliche Handelsformen ein, so ist lediglich eine 10-15%-ige Lieferform der OCP's bzw. HSD's realisierbar. Höhere Konzentrationen gehen mit zu hohen aktuellen Viskositäten der Lösungen einher ($> 15,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur) und sind daher kaum noch handhabbar. Insbesondere mit diesem Hintergrund wurden hochkonzentrierte Dispersionen von Olefincopolymeren und hydrierten Dien/Styrol-Copolymeren entwickelt.

Die beschriebene Dispersionstechnologie erlaubt die Herstellung von Polymerlösungen mit mehr als 20% OCP- bzw. HSD-Gehalt unter Erhalt kinematischer Viskositäten, die eine bequeme Einarbeitung in Schmierölformulierungen erlauben. Grundsätzlich beinhaltet die Synthese solcher Systeme den Einsatz eines sog. Emulgators bzw. einer Dispergierkomponente. Gebräuchliche Dispergierkomponenten sind unter anderem OCP- bzw. HSD-Polymer, auf die zumeist Alkylmethacrylate bzw. Alkylmethacrylat/Styrol-Gemische gepropft wurden. Darüber hinaus sind Dispersionen bekannt, bei denen ein Lösemittel eingesetzt wird, welches den Methacrylatbestandteil der Dispersion besser und den OCP- bzw. HSD-Anteil schlechter löst. Ein solches Lösemittel zusammen mit dem Methacrylatanteil des Produktes bildet den Hauptbestandteil der kontinuierlichen Phase der Dispersion. Der OCP- bzw. HSD-Anteil stellt formell gesehen den Hauptbestandteil der diskontinuierlichen oder dispersen Phase dar.

Als Stand der Technik werden unter anderem die folgenden Dokumente angesehen:

US 4,149,984

EP-A-0 008 327

DE 32 07 291

DE 32 07 292

US 4,149,984 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schmierölzusätzen durch Verbesserung der Kompatibilität zwischen Polyalkylmethacrylaten, im folgenden PAMA genannt, und Polyolefinen. Der Gewichtsanteil des PAMA's beträgt 50-80 Gew.%, der des Polyolefins 20-50%. Gesamtpolymergehalt der Dispersion ist 20-55%. Die Verwendung dispergierender Monomere wie N-Vinylpyrrolidon zur Propfung ist ebenso erwähnt. Vor dieser Anmeldung war bekannt, dass Methacrylate durch Propfung auf ein Polyolefin aufpolymerisiert werden können (DT-AS 1 235 491).

EP-A-0 008 327 schützt ein Verfahren zur Herstellung von Schmieröladditiven auf Basis eines hydrierten Blockcopolymerisats aus konjugierten Dienen und Styrol, wobei in erster Stufe Styrol und Alkylmethacrylate oder ausschließlich Alkylmethacrylate auf das hydrierte Blockcopolymer aufgepropft werden und in zweiter Stufe eine zusätzliche Ppropfstufe (z.B. N-Vinylpyrrolidon) aufgebaut wird. Der Anteil des hydrierten Blockcopolymerisats am Gesamtpolymergehalt beträgt 5-55 Gew.%, der der ersten aus PAMA/Styrol bestehenden Ppropfstufe 49,5-85 % sowie der zweiten Ppropfstufe 0,5-10%.

Das Dokument DE 32 07 291 beschreibt Verfahren, welche einen erhöhten Olefincopolymerereintrag ermöglichen. Der Olefincopolymergehalt soll 20-65% in Relation zum Gesamtgewicht der Dispersion betragen. Gegenstand der Erfindung ist, dass durch Einsatz geeigneter Lösemittel, welche Olefincopolymeren schlecht und PAMA-haltige Komponenten gut lösen, höher konzentrierte Dispersionen erhalten werden. DE 32 07 291 ist als Verfahrenspatent zu verstehen, welches insbesondere die Herstellung der Dispersionen beschreibt.

DE 32 07 292 entspricht im wesentlichen DE 32 07 291, ist aber eher als Schutz bestimmter Copolymerzusammensetzungen zu verstehen. Diese Zusammensetzungen werden nach analogem Verfahren hergestellt wie in DE 32 07 291 beschrieben.

Die im Stand der Technik beschriebenen Polymerdispersionen zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsprofil. Verbesserungswürdig ist jedoch insbesondere deren Stabilität. Hierbei ist zu bedenken, dass Polymerdispersionen über lange Zeiträume gelagert werden müssen, ohne dass im allgemeinen Kühlvorrichtungen eingesetzt werden. Die Lagerzeit schließt insbesondere den Transport usw. mit ein, wobei Temperaturen über 40°C oder gar 50°C auftreten.

Darüber hinaus war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerdispersionen mit einer geringen Viskosität bei hohem Polyolefingehalt zur Verfügung zu stellen. Je höher der Gehalt an OCP oder HSD, desto höher im allgemeinen die Viskosität der Dispersion. Andererseits ist ein hoher Gehalt an diesen Polymeren wünschenswert, um die Transportkosten zu senken. Hierbei ist zu bedenken, dass eine geringere Viskosität eine einfachere und schnellere Zumischung der Viskositätsindexverbesserer in das Grundöl erlaubt. Daher sollten Polymerdispersionen zur Verfügung gestellt werden, die eine besonders geringe Viskosität aufweisen.

Darüber hinaus sind die Verfahren zur Herstellung der zuvor genannten Polymerdispersionen relativ schwierig zu beherrschen, so dass bestimmte Spezifikationen nur sehr schwer eingehalten werden können. Dementsprechend sollten Polymerdispersionen geschaffen werden, deren Viskosität leicht auf vorgegebene Werte eingestellt werden können.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, Polymerdispersionen anzugeben, welche einen hohen Gehalt an Polyolefinen, insbesondere an Olefincopolymeren und/oder an hydrierten Blockcopolymeren aufweisen.

Des weiteren sollten die Polymerdispersionen einfach und kostengünstig hergestellt werden können, wobei insbesondere kommerziell erhältliche Komponenten eingesetzt werden sollten. Hierbei sollte die Produktion großtechnisch erfolgen können, ohne dass hierzu neue oder konstruktiv aufwendige Anlagen benötigt werden.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Polymerdispersionen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung von Polymerdispersionen liefert Anspruch 17 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgabe, während Anspruch 18 eine bevorzugte Verwendung einer Polymerdispersionen der vorliegenden Erfindung schützt.

Dadurch, dass Polymer-Dispersionen

- A) mindestens ein dispergiertes Polyolefin,
- B) mindestens eine Dispergierkomponente,
- C) mindestens einen Ester und
- D) mindestens einen (Oligo)oxyalkyl-Gruppen umfassenden Ether, wobei das Gewichtsverhältnis von Ester C) zu Ether D) im Bereich von 30:1 bis 1:30 liegt,

umfassen, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise Polymerdispersionen zur Verfügung zu stellen, die eine besonders hohe Stabilität aufweisen.

Zugleich lassen sich durch die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen eine Reihe weiterer Vorteile erzielen. Hierzu gehören unter anderem:

- Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen können besonders hohe Anteile an Polyolefinen umfassen, die eine Viskositätsindexverbessernde bzw. in Schmierölen eine verdickende Wirkung aufweisen.
- Die Polymerdispersionen der vorliegenden Erfindung können auf besonders einfache Weise auf eine vorgegebene Viskosität eingestellt werden.
- Polymerdispersionen gemäß dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung zeigen eine geringe Viskosität.

- Die Herstellung der Polymerdispersionen der vorliegenden Erfindung kann besonders leicht und einfach durchgeführt werden. Hierbei können übliche, großtechnische Anlagen eingesetzt werden.

Die Komponente A)

Als erfindungswesentliche Komponente umfasst die Polymerdispersion Polyolefine, die vorzugsweise eine Viskositätsindexverbessernde bzw. verdickende Wirkung aufweisen. Derartige Polyolefine sind seit längerem bekannt und in den im Stand der Technik genannten Dokumenten beschrieben.

Zu diesen Polyolefinen gehören insbesondere Polyolefincopolymere (OCP) und hydrierte Styrol-Dien-Copolymere (HSD).

Die erfindungsgemäß zur verwendenden Polyolefincopolymere (OCP) sind an sich bekannt. Es handelt sich in erster Linie um aus Ethylen, Propylen, Isopren, Butylen und/oder weiteren α -Olefinen mit 5 bis 20 C-Atomen aufgebaute Polymerisate, wie sie bereits als VI-Verbesserer empfohlen worden sind. Ebenso sind Systeme, welche mit geringen Mengen sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Monomere (z.B. 0,05 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid) bepfropft sind, einsetzbar. Die Copolymere, die Dienkomponenten enthalten, werden im allgemeinen hydriert, um die Oxidationsempfindlichkeit sowie die Vernetzungsneigung der Viskositätsindexverbesserer zu vermindern.

Das Molekulargewicht Mw liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Derartige Olefincopolymerisate sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 16 44 941, DE-A 17 69 834, DE-A 19 39 037, DE-A 19 63 039 und DE-A 20 59 981 beschrieben.

Besonders gut brauchbar sind Ethylen-Propylen-Copolymere, ebenfalls sind Terpolymere mit den bekannten Terkomponenten, wie Ethyliden-Norbornen (vgl. Macromolecular Reviews, Vol. 10 (1975)) möglich, es ist jedoch deren Neigung zur Vernetzung beim Alterungsprozeß mit einzukalkulieren. Die Verteilung kann dabei weitgehend statistisch sein, es können aber auch mit Vorteil-Sequenzpolymere mit Ethylenblöcken angewendet werden. Das Verhältnis der Monomeren Ethylen-Propylen ist dabei innerhalb gewisser Grenzen variabel, die bei etwa 75 % für Ethylen und etwa 80 % für Propylen als obere Grenze angesetzt werden können. Infolge seiner verminderten Löslichkeitstendenz in Öl ist bereits Polypropylen weniger geeignet als Ethylen-Propylen-Copolymere. Neben Polymeren mit vorwiegend ataktischem Propyleneinbau sind auch solche mit ausgeprägterem iso- oder syndiotaktischen Propyleneinbau einsetzbar.

Derartige Produkte sind kommerziell beispielsweise unter den Handelsnamen Dutral® CO 034, Dutral® CO 038, Dutral® CO 043, Dutral® CO 058, Buna® EPG 2050 oder Buna® EPG 5050 erhältlich.

Die hydrierten Styrol-Dien-Copolymere (HSD) sind ebenfalls bekannt, wobei diese Polymere beispielsweise in DE 21 56 122 beschrieben sind. Es handelt sich im allgemeinen um hydrierte Isopren- oder Butadien-Styrol-Copolymere. Das Verhältnis von Dien zu Styrol liegt bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt bei ca. 55:45. Das Molekulargewicht Mw liegt im allgemeinen bei 10 000 bis 300 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 150 000. Der Anteil der Doppelbindungen nach der Hydrierung beträgt gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung höchstens 15%, besonders bevorzugt höchstens 5%, bezogen auf die Zahl der Doppelbindungen vor der Hydrierung.

Hydrierte Styrol-Dien-Copolymere können kommerziell unter dem Handelsnamen ®SHELLVIS 50, 150, 200, 250 oder 260 erhalten werden.

Im allgemeinen beträgt der Anteil der Komponenten A) mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Komponente B)

Die Komponente B) wird von mindestens einer Dispergierkomponente gebildet, wobei diese Komponente häufig als Blockcopolymere angesehen werden kann. Vorzugsweise zeigt mindestens einer dieser Blöcke eine hohe Verträglichkeit mit den zuvor beschriebenen Polyolefinen der Komponenten A), wobei mindestens ein weiterer der in der Dispergierkomponenten enthaltenen Blöcke mit den zuvor beschriebenen Polyolefinen nur eine geringe Verträglichkeit aufweist. Derartige Dispergierkomponenten sind an sich bekannt, wobei bevorzugte Verbindungen im zuvor genannten Stand der Technik beschrieben sind.

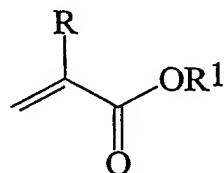
Der mit der Komponenten A) kompatible Rest zeigt im allgemeinen einen unpolaren Charakter, wohingegen der inkompatible Rest polarer Natur ist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung lassen sich bevorzugte Dispergierkomponenten als Blockcopolymere auffassen, welches ein oder mehrere Blöcke A und ein oder mehrere Blöcke X umfassen, wobei der Block A Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierte Polyisopren-Sequenzen, hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren oder hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren und Styrol darstellt und der Block X Polyacrylat-, Polymethacrylat-, Styrol-, α -Methylstyrol oder N-Vinyl-heterocyclische Sequenzen bzw. Sequenzen aus Gemischen von Polyacrylat-, Polymethacrylat-, Styrol-, α -Methylstyrol oder N-Vinyl-Heterocyclen darstellt.

Bevorzugte Dispergierkomponenten lassen sich durch Ppropfpolymerisation herstellen, wobei auf die zuvor beschriebenen Polyolefine, insbesondere auf die OCP und HSD, polare Monomere aufgepropft werden. Hierzu können die Polyolefine durch mechanischen oder/und thermischen Abbau vorbehandelt werden.

Zu den polaren Monomeren gehören insbesondere (Meth)acrylate und Styrol-Verbindungen.

Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird bei der Ppropfreaktion eine Monomerzusammensetzung eingesetzt aufweisend ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (I)



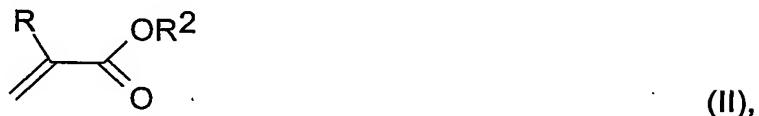
(I),

worin R Wasserstoff oder Methyl und R¹ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Zu den bevorzugten Monomeren gemäß Formel (I) gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat,

Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetracontyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat.

Des weiteren kann die Monomerzusammensetzung ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (II) aufweisen



worin R Wasserstoff oder Methyl und R² einen mit einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen alkoxylierten Rest der Formel (III)

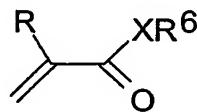


worin R³ und R⁴ unabhängig für Wasserstoff oder Methyl, R⁵ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 90 steht, bedeuten.

(Meth)acrylate gemäß Formel (III) sind dem Fachmann bekannt. Zu diesen zählen unter anderem Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat, 1,2-Propandiol(meth)acrylat; Polyoxyethylen- und Polyoxypropylen-Derivate der (Meth)acrylsäure, wie Triethylenglycol(meth)acrylat, Tetraethylenglycol(meth)acrylat und Tetrapropylenglycol(meth)acrylat.

Die (Meth)acrylate mit langkettigem Alkoholrest lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von den entsprechenden Säuren und/oder kurzkettigen (Meth)acrylaten, insbesondere Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat, mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911 und Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 von Monsanto; Alphanol® 79 von ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 und Alfol® 810 von Condea; Epal® 610 und Epal® 810 von Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 und Dobanol® 25L von Shell AG; Lial 125 von Augusta® Mailand; Dehydad® und Lorol® von Henkel KGaA sowie Linopol® 7 – 11 und Acropol® 91 Ugine Kuhlmann.

Des weiteren kann die Monomerzusammensetzung ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (IV) aufweisen,



(IV),

worin R Wasserstoff oder Methyl ist, X Sauerstoff oder eine Aminogruppe der Formel $-\text{NH-}$ oder $-\text{NR}^7-$, worin R^7 für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, und R^6 einen mit mindestens einer $-\text{NR}^8\text{R}^9-$ Gruppe substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R^8 und R^9 unabhängig von einander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen stehen oder worin R^8 und R^9 unter Einbeziehung des Stickstoffatoms und gegebenenfalls eines weiteren Stickstoff oder Sauerstoffatoms einen 5- oder 6-gliederigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl substituiert sein kann.

Zu den (Meth)acrylaten bzw. (Meth)acrylamiden gemäß Formel (IV) gehören unter anderem

Amide der (Meth)acrylsäure, wie

- N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid,
- N-(Diethylphosphono)methacrylamid,
- 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol,
- N-(3-Dibutylaminopropyl)methacrylamid,
- N-t-Butyl-N-(diethylphosphono)methacrylamid,
- N,N-bis(2-Diethylaminoethyl)methacrylamid,
- 4-Methacryloylamido-4-methyl-2-pentanol,
- N-(Methoxymethyl)methacrylamid,
- N-(2-Hydroxyethyl)methacrylamid,
- N-Acetyl methacrylamid,
- N-(Dimethylaminoethyl)methacrylamid,
- N-Methyl-N-phenylmethacrylamid,
- N,N-Diethylmethacrylamid,

N-Methylmethacrylamid,
N,N-Dimethylmethacrylamid,
N-Isopropylmethacrylamid;
Aminoalkylmethacrylate, wie
tris(2-Methacryloxyethyl)amin,
N-Methylformamidoethylmethacrylat,
2-Ureidoethylmethacrylat;
heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon.

Des weiteren kann die Monomerzusammensetzung Styrol-Verbindungen aufweisen. Zu diesen gehören unter anderem Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

Darüber hinaus können die Monomerzusammensetzungen heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole umfassen.

Neben Styrol-Verbindungen und (Meth)acrylaten sind als Monomere insbesondere Monomere bevorzugt, die dispergierende Wirkungen haben, wie beispielsweise die zuvor genannten heterocyclischen Vinylverbindungen. Diese Monomere werden des weiteren als dispergierende Monomere bezeichnet.

Die zuvor genannten ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden. Es ist des weiteren möglich, die Monomerzusammensetzung während der Polymerisation zu variieren.

Das Gewichtsverhältnis der mit den Polyolefinen kompatiblen Teile der Dispergierkomponente, insbesondere der Blöcke A, zu den mit den Polyolefinen inkompatiblen Teile der Dispergierkomponente, insbesondere den Blöcken X, kann in weiten Bereichen liegen. Im allgemeinen liegt dieses Verhältnis im Bereich von 50:1 bis 1:50, insbesondere 20:1 bis 1:20 und besonders bevorzugt 10:1 bis 1:10.

Die Herstellung der zuvor dargestellten Dispergierkomponenten ist in der Fachwelt bekannt. Beispielsweise kann die Herstellung über eine Polymerisation in Lösung erfolgen. Derartige Verfahren sind unter anderem in DE-A 12 35 491, BE-A 592 880, US-A 4 281 081, US-A 4 338 418 und US-A-4,290,025 beschrieben.

Dabei kann in einem geeigneten Reaktionsgefäß, zweckmäßig ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung, ein Gemisch aus dem OCP und einem oder mehreren der zuvor dargelegten Monomere vorgelegt werden.

Nach erfolgtem Lösen unter Inertatmosphäre, wie z. B. Stickstoff, unter Erhitzen, beispielsweise auf 110 °C, wird ein Anteil eines an sich üblichen Radikalinitiators, beispielsweise aus der Gruppe der Perester, angesetzt, zunächst beispielsweise ca. 0,7 Gew.-% bezogen auf die Monomeren.

Demnach dosiert man über einige Stunden, beispielsweise 3,5 Stunden hinweg ein Gemisch aus den restlichen Monomeren unter Zusatz weiteren Initiators, beispielsweise ca. 1,3 Gew.-% bezogen auf die Monomeren zu. Man füttert zweckmäßig einige Zeit nach Zulaufende noch etwas Initiator nach, beispielsweise nach zwei Stunden. Die Gesamtpolymerisationsdauer kann als Richtwert beispielsweise mit ca. 8 Stunden angenommen werden. Nach Polymerisationsende verdünnt man zweckmäßig mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. einem Phthalsäureester wie Dibutylphthalat. Man erhält in der Regel eine nahezu klare, viskose Lösung.

Des weiteren kann die Herstellung der Polymerdispersionen in einem Kneter, einem Extruder oder in einem statischen Mischer erfolgen. Durch die Behandlung im Gerät erfolgt unter dem Einfluß der Scherkräfte, der Temperatur und der Initiator-Konzentration ein Abbau des Molgewichts des Polyolefins, insbesondere des OCPs bzw. HSDs.

Beispiele für bei der Ppropf-Copolymerisation geeignete Initiatoren sind Cumolhydroperoxyd, Dicumylperoxyd, Benzoylperoxyd, Azodiisobuttersäure-dinitril, 2,2-Bis(t-Butylperoxy)butan, Diäthylperoxydicarbonat und tert.-Butylperoxyd. Die Verarbeitungstemperatur beträgt zwischen 80 °C und 350 °C. Die Verweilzeit im Kneter oder Extruder beträgt zwischen 1 Minute und 10 Stunden.

Je länger die Dispersion im Kneter oder Extruder behandelt wird, desto geringer wird das Molekulargewicht. Die Temperatur und die Konzentration an radikalbildenden Initiatoren können entsprechend dem gewünschten Molekulargewicht eingestellt werden. Die lösungsmittel-freie Polymer-in-Polymer-Dispersion kann durch Einarbeitung in geeignete Trägermedien in eine gut handhabbare, flüssige Polymer-/Polymer-Emulsion überführt werden.

Der Anteil der Komponenten B) beträgt im allgemeinen bis zu 30 Gew.-%, insbesondere liegt dieser Anteil im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Der Einsatz von größeren Mengen an Komponente B) ist häufig unwirtschaftlich. Geringere Mengen führen vielfach zu einer geringeren Stabilität der Polymerdispersion.

Die Komponente C)

Die Komponente C) ist für den Erfolg der vorliegenden Erfindung wesentlich. Die in den Polymerdispersionen einzusetzenden Ester sind in der Fachwelt bekannt.

Zu diesen gehören insbesondere Phosphorsäureester, Ester von Dicarbonsäuren, Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylen-glykolen, Ester von Neopentylpolyolen mit Monocarbonsäuren. (Vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 15, S. 287 -292, Urban & Schwarzenberg (1964)). Als Ester von Dicarbonsäuren kommen einmal die Ester der Phthalsäure in Frage, insbesondere die Phthalsäureester mit C₄ bis C₈-Alkoholen, wobei Dibutylphthalat und Dioctylphthalat besonders genannt seien, sodann die Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere die Ester geradkettiger Dicarbonsäuren mit verzweigtkettigen primären Alkoholen. Besonders hervorgehoben werden die Ester der Sebazin-, der Adipin- und der Azelainsäure, wobei insbesondere die 2-Ethylhexyl-, Isooctyl-3,5,5-Trimethylester, sowie die Ester mit den C₈-, C₉- bzw. C₁₀-Oxoalkoholen genannt werden sollen.

Besondere Bedeutung besitzen die Ester geradkettiger primärer Alkohole mit verzweigten Dicarbonsäuren. Als Beispiele seien die alkylsubstituierte Adipinsäure, beispielsweise die 2,2,4-Trimethyladipinsäure genannt.

Bevorzugte Ester weisen im Alkoholrest (Oligo)oxyalkyl-Gruppen auf. Zu diesen gehören insbesondere Ethylenglykol- sowie Propylenglykolgruppen.

Als Ester von Monocarbonsäuren mit Diolen oder Polyalkylenglykolen seien die Di-Ester mit Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol bis zum Decamethylenglykol, ferner mit Dipropylenglykol als Alkoholkomponenten hervorgehoben. Als Monocarbonsäuren seien die Propionsäure, die (Iso)buttersäure sowie die Pelargonsäure spezifisch erwähnt - genannt sei beispielsweise das Dipropylenglykoldipelargonat, das Diäthylenglykoldipropionat - und Diisobutyrat sowie die entsprechenden Ester des Triethylenglykols, sowie der Tetraethylenglykoldi-2-ethylhexansäureester.

Diese Ester können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerdispersion vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Esters.

Die Komponente D)

Die Komponente D) ist für die vorliegende Polymerdispersion obligatorisch, wobei diese Komponente ein oder mehrere mindestens einen (Oligo)oxyalkyl-Gruppen umfassenden Ether enthält. Im allgemeinen umfassen die Verbindungen gemäß Komponente D) vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 1 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 8 Oxyalkylgruppen.

Die Oxyalkylgruppen weisen im allgemeinen die Formel (V) auf



worin R⁶ und R⁷ unabhängig Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoff darstellen, wobei die Gruppen R⁶ und R⁷ vorzugsweise für Wasserstoff stehen.

Zu den Oxyalkylgruppen gehören insbesondere die Ethoxy-, die Propoxy-, und die Butoxygruppen, wobei die Ethoxygruppen bevorzugt sind.

Der hydrophobe Rest der ethoxylierten Alkohole umfasst vorzugsweise 1 bis 40, vorzugsweise 4 bis 22 Kohlenstoffatome, wobei sowohl lineare als auch verzweigte Alkoholreste eingesetzt werden können. Ebenso sind Oxoalkoholethoxylate einsetzbar.

Zu den bevorzugten hydrophoben Resten dieser Ether gehören unter anderem die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, Pentenyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, 2-Methylheptenyl-, 3-Methylheptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3-Ethynonyl-, Decyl-, Undecyl-, 4-Propenylundecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Cetyleicosyl-, Docosyl- und/oder Eicosyltetracontyl-Gruppe.

Beispiele für käufliche Ethoxylate, welche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Konzentrate herangezogen werden können, sind Ether der Lutensol® A-Marken, insbesondere Lutensol® A 3 N, Lutensol® A 4 N, Lutensol® A 7 N und Lutensol® A 8 N, Ether der Lutensol® TO-Marken, insbesondere Lutensol® TO 2, Lutensol® TO 3, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 6, Lutensol® TO 65, Lutensol® TO 69, Lutensol® TO 7, Lutensol® TO 79, Lutensol® 8 und Lutensol® 89, Ether der Lutensol® AO-Marken, insbesondere Lutensol® AO 3, Lutensol® AO 4, Lutensol® AO 5, Lutensol® AO 6, Lutensol® AO 7, Lutensol® AO 79, Lutensol® AO 8 und

Lutensol® AO 89, Ether der Lutensol® ON-Marken, insbesondere Lutensol® ON 30, Lutensol® ON 50, Lutensol® ON 60, Lutensol® ON 65, Lutensol® ON 66, Lutensol® ON 70, Lutensol® ON 79 und Lutensol® ON 80, Ether der Lutensol® XL-Marken, insbesondere Lutensol® XL 300, Lutensol® XL 400, Lutensol® XL 500, Lutensol® XL 600, Lutensol® XL 700, Lutensol® XL 800, Lutensol® XL 900 und Lutensol® XL 1000, Ether der Lutensol® AP-Marken, insbesondere Lutensol® AP 6, Lutensol® AP 7, Lutensol® AP 8, Lutensol® AP 9, Lutensol® AP 10, Lutensol® AP 14 und Lutensol® AP 20, Ether der IMBENTIN®-Marken, insbesondere der IMBENTIN®-AG-Marken, der IMBENTIN®-U-Marken, der IMBENTIN®-C-Marken, der IMBENTIN®-T-Marken, der IMBENTIN®-OA-Marken, der IMBENTIN®-POA-Marken, der IMBENTIN®-N-Marken sowie der IMBENTIN®-O-Marken sowie Ether der Marlipal®-Marken, insbesondere Marlipal® 1/7, Marlipal® 1012/6, Marlipal® 1618/1, Marlipal® 24/20, Marlipal® 24/30, Marlipal® 24/40, Marlipal® O13/20, Marlipal® O13/30, Marlipal® O13/40, Marlipal® O25/30, Marlipal® O25/70, Marlipal® O45/30, Marlipal® O45/40, Marlipal® O45/50, Marlipal® O45/70 und Marlipal® O45/80.

Diese Ether können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerdispersion vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Ether, die (Oligo)oxyalkyl-Gruppen umfassen.

Das Gewichtsverhältnis von Ester zu Ether mit(Oligo)oxyalkyl-Gruppen liegt im Bereich von 30:1 bis 1:30, bevorzugt im Bereich von 15:1 bis 1:15, insbesondere in Bereich 5:1 bis 1:5.

Der Anteil der Komponenten C) und D) an der konzentrierten Polymerdispersion kann in weiten Bereichen liegen, wobei dieser Anteil insbesondere von den eingesetzten Polyolefinen und Dispergierkomponenten abhängig ist. Im allgemeinen beträgt der Anteil der Komponenten C) und D) zusammen 79 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise unter 70, speziell 60 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerdispersion.

Neben den zuvor genannten Komponenten kann die erfindungsgemäße Polymerdispersion weitere Additive und Zusatzstoffe enthalten.

So können insbesondere weitere Trägermedien in der Polymerdispersion eingesetzt werden. Diese umfassen insbesondere Mineralöle, wobei überraschend festgestellt wurde, dass durch den Zusatz von Mineralölen die Stabilität der Polymerdispersionen erhöht werden kann.

Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Sie werden im allgemeinen aus Erdöl oder Rohöl durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren gewonnen, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des Roh- oder Erdöls fallen. Im allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200 °C, vorzugsweise höher als 300 °C, bei 5000 Pa. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluß von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Zu einem geringen Anteil werden Mineralöle auch aus Rohstoffen pflanzlichen (z. B. aus Jojoba, Raps) od. tierischen (z. B. Klauenöl) Ursprungs hergestellt. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

Im allgemeinen unterscheidet man paraffinbasische, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbasischer Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphthenischer Anteil für Cycloalkane stehen. Darüber hinaus weisen Mineralöle, je nach Herkunft und Veredelung unterschiedliche Anteile an n-Alkanen, iso-Alkanen mit einem geringen Verzweigungsgrad, sogenannte monomethylverzweigten Paraffine, und Verbindungen mit Heteroatomen, insbesondere O, N und/oder S auf, denen bedingt polare Eigenschaften zugesprochen werden. Die Zuordnung ist jedoch schwierig, da einzelne Alkanmoleküle sowohl langkettig verzweigte Gruppen als auch Cycloalkanreste und aromatische Anteile aufweisen können. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann die Zuordnung beispielsweise gemäß DIN 51 378 erfolgen. Polare Anteile können auch gemäß ASTM D 2007 bestimmt werden.

Der Anteil der n-Alkane beträgt in bevorzugten Mineralölen weniger als 3 Gew.-%, der Anteil der O, N und/oder S-haltigen Verbindungen weniger als 6 Gew.-%. Der Anteil der Aromaten und der monomethylverzweigten Paraffine liegt im allgemeinen jeweils im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%. Gemäß einem interessanten Aspekt umfaßt Mineralöl hauptsächlich naphthenische und paraffinbasische Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr als 18 und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Anteil dieser Verbindungen ist im allgemeinen \geq 60 Gew.-%, vorzugsweise \geq 80 Gew.-%, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Ein bevorzugtes Mineralöl enthält 0,5 bis 30 Gew.-% aromatische Anteile, 15 bis 40 Gew.-% naphthenische Anteile, 35 bis 80 Gew.-% paraffinbasische Anteile, bis zu 3 Gew.-% n-Alkane und 0,05 bis 5 Gew.-% polare Verbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mineralöls.

Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt beispielsweise

folgende Bestandteile, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten Mineralöls beziehen:

n-Alkane mit ca. 18 bis 31 C-Atome:

0,7 - 1,0 %,

gering verzweigte Alkane mit 18 bis 31 C-Atome:

1,0 - 8,0 %,

Aromaten mit 14 bis 32 C-Atomen:

0,4 - 10,7 %,

Iso- und Cyclo-Alkane mit 20 bis 32 C-Atomen:

60,7- 82,4 %,

polare Verbindungen:

0,1 - 0,8 %,

Verlust:

6,9 - 19,4 %.

Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Analyse von Mineralölen sowie eine Aufzählung von Mineralölen, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen, findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, 1997, Stichwort "lubricants and related products".

Die Polymerdispersion kann bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% Mineralöl umfassen.

Bevorzugte Zusatzstoffe stellen weitere nichtionische Tenside dar. Hierzu zählen unter anderem Fettsäurepolyglykolester, Fettaminpolyglykolether, Alkylpolyglykoside, Fettamin-N-oxide sowie langkettige Alkylsulfoxide.

Des weiteren kann die Polymerdispersion der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstanten größer oder gleich 9, insbesondere größer oder gleich 20 und besonders bevorzugt größer oder gleich 30 umfassen. Überraschend wurde festgestellt, dass durch den

Zusatz dieser Verbindungen die Viskosität der Polymerdispersion erniedrigt werden kann. Hierdurch ist insbesondere die Einstellung der Viskosität auf einen vorgegebenen Wert möglich.

Die Dielektrizitätskonstante kann gemäß Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 79th Edition, CRS Press angegebenen Methoden bestimmt werden, wobei die Dielektrizitätskonstante bei 20°C gemessen wird.

Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören unter anderem Wasser, Glykole, insbesondere Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Polyethylenglykol; Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Butanol, Glycerin; ethoxylierte Alkohole, beispielsweise 2-fach ethoxyliertes Butanol, 10-fach ethoxyliertes Methanol; Amine, insbesondere Ethanolamin, 1,2-Ethandiamin und Propanolamin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere 2-Chlorethanol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichloraceton; Ketone, insbesondere Aceton.

Der Anteil der zuvor beschriebenen Verbindungen in der Polymerdispersion kann in weiten Bereichen liegen. Im allgemeinen umfasst die Polymerdispersion bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.-% Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstanten größer oder gleich 9.

Die Polymerdispersionen können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wobei diese Verfahren in den zuvor genannten Dokumenten des Standes der Technik dargelegt sind. So kann man beispielsweise die vorliegenden Polymerdispersionen herstellen, indem man die Komponente A) in einer Lösung der Komponenten B) unter Anwendung von Scherkräften bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 180°C dispergiert. Die Lösung der Komponenten B) umfasst im allgemeinen die Komponenten C) und D). Diese Komponenten können der Dispersion vor,

während oder nach dem Dispergieren der Komponenten A) beigefügt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Angewandte Methoden

Im folgenden ist mit KV100 die kinematische Viskosität einer Flüssigkeit gemessen bei 100°C in einem 150N-Öl gemeint. Die Bestimmung der Viskosität wird nach DIN 51 562 (Ubbelohde-Viskosimeter) vorgenommen. Die Konzentration des OCP's in Öl beträgt hierbei jeweils 2,8 Gew.%. Die Angaben BV20, BV40 bzw. BV100 bezeichnen die kinematischen Viskositäten der Dispersionen (BV = "bulk viscosity") ebenfalls gemessen nach DIN 51 562 (Ubbelohde-Viskosimeter) bei 20, 40 bzw. 100°C.

Als Initiatoren zur Herstellung der Dispersionen wurden gängige Vertreter wie beispielsweise die Perinitiatoren Di(tert-butyperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und/oder tert-Butylperoctoat benutzt.

Zur Überprüfung der Stabilität einer Dispersion können 670 g des Produktes in einem 2 Liter Witt'schen Topf eingewogen werden. Ein Inter-Mig-Rührer mit drei Flügeln (Messrührer mit Drehmoment und – Drehzahlanzeige MR-D1 der Fa. Ika) und ein NiCrNi-Thermoelement (Temperaturregler 810 der Fa. Eurotherm) werden in den Witt'schen Topf eingebaut. Das Ölbad (Silikonöl PN 200) wird aufgeheizt, wobei die Drehzahl so eingestellt wird, dass der Leistungseintrag 1,3 Watt beträgt. Der Leistungseintrag kann über die Viskosität berechnet werden.

Das Produkt wird bis auf 160°C aufgewärmt und diese Innentemperatur dann 2h lang gehalten. Danach wird die Innentemperatur im Reaktor innerhalb von 15 Minuten um 10°C erhöht und wiederum 2h lang gehalten, wobei dieser Vorgang mehrmals wiederholt wird bis die Innentemperatur 190°C beträgt. Sollte das Produkt vorher einer Phasenseparation unterliegen, was an einem sprunghaften Anstieg der Viskosität und damit an einem schnellen Anstieg des Drehmomentes zu erkennen ist, so ist der Versuch beendet. Zeit und Temperatur bis zu diesem Zeitpunkt werden detektiert.

Beispiel 1

In einem 2 Liter-Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 63,8 g eines Styrol-Dien-Copolymerisats (z.B. SHELLVIS® 260) in 271,3 g eines Esters (z.B. Vestinol® OA) und 90,4 g eines ethoxylierten Fettalkoholes (z.B. Marlipal® O13/20) bei 100°C innerhalb von 3-4 Stunden gelöst. Nach dem Lösevorgang werden 47,3 g eines C12-C16-Alkyl-methacrylats zugegeben und es wird mittels Zugabe von Trockeneis inertisiert. Die Temperatur wird wieder auf 100°C eingestellt, wonach 1,14 g tert-Butylperoatoat zugegeben und gleichzeitig ein Zulauf bestehend aus einer Mischung von 527,2 g des C12-C16 Alkyl-methacrylats und 6,33 g tert-Butylperoatoat gestartet wird. Die Zulaufzeit beträgt 3,5 Stunden. Die Zulaufgeschwindigkeit ist gleichbleibend. 2 Stunden nach Zulaufende werden nochmals 1,15 g tert-Butylperoatoat zugegeben. In einem 1 Liter Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer (Verhältnis Rührer/Behälterdurchmesser = 0,7; einzustellende Rührerdrehzahl: 200 UpM) werden 134,2 g der hergestellten Lösung zusammen mit 196,8 g des Styrol-Dien-Copolymerisats (z.B. SHELLVIS® 260) und 169,0 g des ethoxylierten Fettalkoholes (z.B. Marlipal® O13/20) eingewogen. Innerhalb von 8-10 Stunden entsteht bei 100°C und 200 UpM Rührerdrehzahl eine Dispersion. Die Aufteilung der 196,8 g des Styrol-Dien-Copolymerisats in 24 Portionen à 8,2 Gramm und die

sequentielle Zugabe dieser Portionen unter Rühren (200 UpM) in einem Zeitabstand von 5 Minuten führt zum gleichen Ergebnis. Die aktuelle Viskosität dieser hochkonzentrierten Shellvis 260-Dispersion beträgt bei 40°C ca. 4000 mm²/s und bei 100°C ca. 5000 mm²/s.

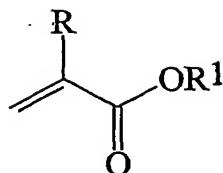
Vergleichsbeispiel 1

In einem 2 Liter-Vierhalskolben ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 63,8 g eines Styrol-Dien-Copolymerisats (z.B. SHELLVIS® 260 der Infineum) in 361,7 g eines Esters (z.B. Vestinol® OA) bei 100°C innerhalb von 3-4 Stunden gelöst. Nach dem Lösevorgang werden 47,3 g eines C12-C16-Alkyl-methacrylats zugegeben und es wird mittels Zugabe von Trockeneis inertisiert. Die Temperatur wird wieder auf 100°C eingestellt, wonach 1,14 g tert-Butylperoatoat zugegeben und gleichzeitig ein Zulauf bestehend aus einer Mischung von 527,2 g des C12-C16 Alkyl-methacrylats und 6,33 g tert-Butylperoatoat gestartet wird. Die Zulaufzeit beträgt 3,5 Stunden. Die Zulaufgeschwindigkeit verläuft gleichmäßig. 2 Stunden nach Zulaufende werden nochmals 1,15 g tert-Butylperoatoat zugegeben.

In einem 1 Liter Witt'schen Topf mit Inter-Mig-Rührer (Verhältnis Rührer / Behälterdurchmesser = 0,7; Rührerdrehzahl 200 UpM) werden 167,5 g des zuvor beschriebenen Ppropfcopolymerisats zusammen mit 168,1 g des Styrol-Dien-Copolymerisats (z.B. SHELLVIS® 260) und 164,4 g des Esters (z.B. Vestinol® OA) eingewogen und bei 100°C mit bei einer Rührerdrehzahl von 200 UpM gerührt. Innerhalb von 8-10 Stunden kommt es zur Abtrennung einer Phase mit hohem Gehalt des Styrol-Dien-Copolymerisats. Die Herstellung einer stabilen Dispersion gelingt nicht.

Patentansprüche

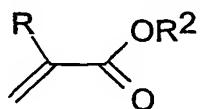
1. Stabile Polymerdispersion umfassend
 - A) mindestens ein dispergiertes Polyolefin,
 - B) mindestens eine Dispergierkomponente,
 - C) mindestens einen Ester und
 - D) mindestens einen (Oligo)oxyalkyl-Gruppen umfassenden Ether, wobei das Gewichtsverhältnis von Ester C) zu Ether D) im Bereich von 30:1 bis 1:30 liegt.
2. Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) ein Copolymer darstellt, welches ein oder mehrere Blöcke A und ein oder mehrere Blöcke X umfasst, wobei der Block A Olefincopolymerisat-Sequenzen, hydrierte Polyisopren-Sequenzen, hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren oder hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren und Styrol darstellt und der Block X Polyacrylat-, Polymethacrylat-, Styrol-, α -Methylstyrol- oder N-Vinyl-heterocyclische Sequenzen und/oder Sequenzen aus Gemischen von Polyacrylat-, Polymethacrylat-, Styrol-, α -Methylstyrol oder N-Vinyl-Heterocyclen darstellt.
3. Polymerdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) durch Pfropfcopolymerisation einer Monomerzusammensetzung umfassend (Meth)acrylate und/oder Styrol-Verbindungen auf Polyolefinen gemäß Komponente A) erhältlich ist.
4. Polymerdispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Monomerzusammensetzung eingesetzt wird, aufweisend ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (I)



(I),

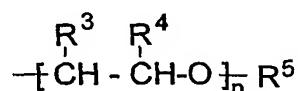
worin R Wasserstoff oder Methyl und R¹ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

und/oder ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (II)



(II),

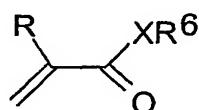
worin R Wasserstoff oder Methyl und R² einen mit einer OH-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen alkoxylierten Rest der Formel (III)



(III),

worin R³ und R⁴ unabhängig für Wasserstoff oder Methyl, R⁵ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 90 steht, bedeuten,

und/oder ein oder mehrere (Meth)acrylate der Formel (IV)



(IV),

worin R Wasserstoff oder Methyl, X Sauerstoff oder eine Aminogruppe der Formel -NH- oder -NR⁷-, worin R⁷ für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, und R⁶ einen mit mindestens einer -NR⁸R⁹-Gruppe substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R⁸ und R⁹ unabhängig von

einander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 stehen oder worin R⁸ und R⁹ unter Einbeziehung des Stickstoffatoms und gegebenenfalls eines weiteren Stickstoff oder Sauerstoffatoms einen 5- oder 6-gliederigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann.

5. Polymerdispersion nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Ppropfreaktion eine Monomerzusammensetzung eingesetzt wird, die dispergierende Monomere umfasst.
6. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Blöcke A zu den Blöcken X im Bereich von 20:1 bis 1:20 liegt.
7. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) ein oder mehrere Olefincopolymere, hydriertes Polyisopren, hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren oder hydrierte Copolymere aus Butadien/Isopren und Styrol umfasst.
8. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D) mindestens einen ethoxylierten Alkohol umfasst.
9. Polymerdispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der ethoxylierte Alkohol 2 bis 8 Ethoxygruppen umfasst, wobei der hydrophobe Rest des Alkohols 4 bis 22 Kohlenstoffatome umfasst.

10. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion 2 bis 40 Gew.-% an Komponente C) umfasst.
11. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Komponente C) zu Komponente D) im Bereich von 15:1 bis 1:15 liegt.
12. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Dispersion mindestens 20. Gew.-% der Komponente A) umfasst.
13. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Dispersion 2 bis 40 Gew.-% der Komponenten D) umfasst.
14. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion eine Verbindung umfasst, die eine Dielektrizitätskonstante größer oder gleich 9 aufweist.
15. Polymerdispersion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit einer Dielektrizitätskonstante größer oder gleich 9 ausgewählt ist aus Wasser, Ethylenglykol, Polyethylenglykol und/oder Alkohol.
16. Polymerdispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer-Dispersion bis zu 30 Gew.-% Komponente B) umfasst.

17. Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Lösung der Komponenten B) unter Anwendung von Scherkräften bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 180°C die Komponente A) dispergiert.
18. Verwendung einer Polymerdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 als Zusatzstoff für Schmierölformulierungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10M157/00 C10M157/04 C10M161/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 026 496 A (TERANISHI KIYOSHI ET AL) 25 June 1991 (1991-06-25) column 1, line 60 -column 2, line 5 column 2, line 33 - line 40 column 2, line 61 -column 3, line 24 column 3, line 50 -column 4, line 32 column 5, line 44 - line 68 column 7, line 6 - line 9 column 8, line 19 - line 41 column 9, line 41 - line 50 claim 1; examples; tables 3,4	1-18
A	DE 32 07 291 A (ROEHM GMBH) 8 September 1983 (1983-09-08) page 13, line 20 -page 15, line 22; claims	1-18 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2004

Date of mailing of the international search report

18/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Keipert, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09465

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 130 359 A (YOSHIDA SHIGEYUKI ET AL) 14 July 1992 (1992-07-14) column 8, line 65 -column 10, line 18 column 10, line 54 - line 63 examples 1-4,6-15 ----	1-18
A	EP 0 370 669 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 30 May 1990 (1990-05-30) the whole document ----	1-18
A	EP 0 819 755 A (LUBRIZOL CORP) 21 January 1998 (1998-01-21) claims 9-11; examples ----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09465

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5026496	A 25-06-1991		JP 1118599 A JP 8032905 B CA 1307364 C DE 3822134 A1 FR 2617489 A1 GB 2206600 A ,B	11-05-1989 29-03-1996 08-09-1992 19-01-1989 06-01-1989 11-01-1989
DE 3207291	A 08-09-1983		DE 3207291 A1 EP 0088904 A1 JP 1757557 C JP 4050328 B JP 58171417 A US 4677151 A	08-09-1983 21-09-1983 20-05-1993 14-08-1992 08-10-1983 30-06-1987
US 5130359	A 14-07-1992		JP 3037296 A JP 1879368 C JP 3068674 A JP 6006703 B DE 4021095 A1 FR 2649408 A1	18-02-1991 07-10-1994 25-03-1991 26-01-1994 17-01-1991 11-01-1991
EP 0370669	A 30-05-1990		US 4990274 A CA 1335522 C DE 68903159 D1 DE 68903159 T2 EP 0370669 A1 IN 171865 A1	05-02-1991 09-05-1995 12-11-1992 22-04-1993 30-05-1990 30-01-1993
EP 0819755	A 21-01-1998		US 5747433 A AU 722525 B2 AU 2861497 A CA 2210429 A1 DE 69705171 D1 DE 69705171 T2 EP 0819755 A2	05-05-1998 03-08-2000 22-01-1998 15-01-1998 19-07-2001 06-12-2001 21-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/09465

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10M157/00 C10M157/04 C10M161/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 026 496 A (TERANISHI KIYOSHI ET AL) 25. Juni 1991 (1991-06-25) Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 5 Spalte 2, Zeile 33 - Zeile 40 Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 24 Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 32 Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 68 Spalte 7, Zeile 6 - Zeile 9 Spalte 8, Zeile 19 - Zeile 41 Spalte 9, Zeile 41 - Zeile 50 Anspruch 1; Beispiele; Tabellen 3,4	1-18
A	DE 32 07 291 A (ROEHM GMBH) 8. September 1983 (1983-09-08) Seite 13, Zeile 20 - Seite 15, Zeile 22; Ansprüche	1-18 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12. März 2004

18/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Keipert, O

**INTERNATIONALES
SUCHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/09465**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 130 359 A (YOSHIDA SHIGEYUKI ET AL) 14. Juli 1992 (1992-07-14) Spalte 8, Zeile 65 – Spalte 10, Zeile 18 Spalte 10, Zeile 54 – Zeile 63 Beispiele 1-4,6-15 ---	1-18
A	EP 0 370 669 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 30. Mai 1990 (1990-05-30) das ganze Dokument ---	1-18
A	EP 0 819 755 A (LUBRIZOL CORP) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Ansprüche 9-11; Beispiele -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/09465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5026496	A	25-06-1991		JP 1118599 A JP 8032905 B CA 1307364 C DE 3822134 A1 FR 2617489 A1 GB 2206600 A , B		11-05-1989 29-03-1996 08-09-1992 19-01-1989 06-01-1989 11-01-1989
DE 3207291	A	08-09-1983		DE 3207291 A1 EP 0088904 A1 JP 1757557 C JP 4050328 B JP 58171417 A US 4677151 A		08-09-1983 21-09-1983 20-05-1993 14-08-1992 08-10-1983 30-06-1987
US 5130359	A	14-07-1992		JP 3037296 A JP 1879368 C JP 3068674 A JP 6006703 B DE 4021095 A1 FR 2649408 A1		18-02-1991 07-10-1994 25-03-1991 26-01-1994 17-01-1991 11-01-1991
EP 0370669	A	30-05-1990		US 4990274 A CA 1335522 C DE 68903159 D1 DE 68903159 T2 EP 0370669 A1 IN 171865 A1		05-02-1991 09-05-1995 12-11-1992 22-04-1993 30-05-1990 30-01-1993
EP 0819755	A	21-01-1998		US 5747433 A AU 722525 B2 AU 2861497 A CA 2210429 A1 DE 69705171 D1 DE 69705171 T2 EP 0819755 A2		05-05-1998 03-08-2000 22-01-1998 15-01-1998 19-07-2001 06-12-2001 21-01-1998